

INORGANIC REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000345032
Publication date: 2000-12-12
Inventor: TAMURA TSUTOMU; NAKAGAWA TOMOHIDE;
EGUCHI HIDEKI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **International:** C08K3/34; C08K3/40; C08K5/00; C08K7/00; C08K7/14;
C08L61/34; C08L77/02; C08L77/06; C08K3/00;
C08K5/00; C08K7/00; C08L61/00; C08L77/00; (IPC1-
7): C08L77/02; C08K3/34; C08K3/40; C08K5/00;
C08K7/00; C08K7/14; C08L61/34; C08L77/06
- **European:**
Application number: JP20000070433 20000314
Priority number(s): JP20000070433 20000314; JP19990096544 19990402

Report a data error here

Abstract of JP2000345032

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide resin compsn., excellent in rigidity, strength, surface gloss of moldings, and coating adhesion and especially suitable for outer coating of a car, a door mirror, and such usage as strength, rigidity, surface gloss of moldings, and coating are required.
SOLUTION: This compsn. contains 20-60 wt.% crystalline polyamide resin (A) mainly composed of a polycapramide resin, 5-18 wt.% semi-aromatic non- crystalline polyamide resin (B), 5-15 wt.% org. compd. contg. 4 wt.% hydroxy group (C), and 40-70 wt.% inorg. reinforcing material (D), and has a melt flow index(MFI) of not lower than 2.0 g/10 min at the composition's water content of not more than 0.05%.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345032

(P2000-345032A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 77/02		C 0 8 L 77/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
3/40		3/40	
5/00		5/00	
7/00		7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-70433(P2000-70433)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000. 3. 14)

(31) 優先権主張番号 特願平11-96544

(32) 優先日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 田村 勉

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中川 知英

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 江口 英樹

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機強化ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 剛性、強度、成形品表面光沢、塗装密着性に優れ、特に自動車外塗部、ドアミラー及び強度・剛性・成形品表面光沢・塗装を必要とする用途に適したポリアミド樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 (A) ポリカプラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂20～60重量%、(B) 半芳香族非晶性ポリアミド樹脂 5～18重量%、(C) 水酸基を4重量%を有する有機化合物0.5～15重量%、(D) 無機強化材40～70重量%を含有した組成物であり、かつ組成物の水分率が0.05%以下でのメルトフローインデックス (MFI) が2.0g/10分以上であることを特徴とする無機強化ポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ポリカブラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂20～60重量%、(B)半芳香族非晶性ポリアミド樹脂 5～18重量%、(C)水酸基を4重量%を有する有機化合物0.5～15重量%、(D)無機強化材40～70重量%を含有した組成物であり、かつ組成物の水分率が0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が2.0g/10分以上であることを特徴とする無機強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 (C)成分が、分子量300以上のテルペンフェノール樹脂である請求項1記載の無機強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 (D)成分が、ガラス繊維である請求項1記載の無機強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 (D)成分が、ガラス繊維と板状晶強化材(タルクおよび又はマイカ)である請求項1記載の無機強化ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカブラミド樹脂、半芳香族非晶性ポリアミド樹脂、水酸基を有する化合物及び無機強化材からなる無機強化ポリアミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは本発明は、剛性、強度、成形品表面光沢、塗装密着性に優れた無機強化ポリアミド樹脂組成物であり、特に自動車外塗部、ドアミラー、釣具及び強度・剛性・成形品表面光沢、塗装性を必要とする用途に適するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にポリアミド樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性に優れ、自動車部品、電機部品、電子部品、家庭雑貨等に広く使用されている。なかでもガラス繊維を始めとする無機強化材を添加したポリアミド樹脂は剛性、強度、耐熱性が大幅に向上し、特に剛性に関しては添加量に比較して向上することが知られている。しかしながら、ポリアミド樹脂に剛性、強度向上を目的にガラス繊維等の強化材を40～70重量%と大量に添加すれば成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性等)が極度に低下して著しく商品価値が損なわれる。そこで成形品外観を向上させる方法として結晶性ポリアミド樹脂に非晶性樹脂を添加することが提案されている(例えば特開平2-140265、特開平3-9952、特開平3-269056、特開平4-202358号公報)。

【0003】しかしこれらの方法では良好な鏡面表面光沢、シボ面均一表面光沢は得られない。又半芳香族ポリアミド樹脂(MXD-6)にナイロン66、ガラス繊維およびマイカを高充填して強度・剛性を上げる(例えば特開平1-263151号公報)方法が知られているが、この場合成形時の金型温度を高温(135℃)に上げる必要があったり、高温に上げた場合でも良好な成形

品外観が得られないという欠点があった。又成形時の金型温度が100℃以下でも良好な成形品を得るためにポリカブラミド樹脂、半芳香族非晶性ポリアミド樹脂及び特定の無機強化材を特定の比率で配合し、熔融混合し、得られた無機強化ポリアミド樹脂のメルトインデックス値を一定以下にすることにより良好な成形品外観を提出することが可能であるが塗装時の塗膜密着性が悪いという欠点を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はポリアミド樹脂に剛性、強度向上を目的として無機強化剤を40重量%以上添加しても金型温度が100℃以下で成形品外観が良好で剛性、強度、塗装密着性を同時に可能にならしめることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため、つまり無機強化ポリアミド樹脂の優れた機械的、熱的特性を保持したまま成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性)及び成形品の塗装密着性を向上せしめようと鋭意検討した結果、驚くべきことにポリカブラミド樹脂、半芳香族非晶性ポリアミド樹脂、水酸基を有する有機化合物、無機強化剤を特定の比率で配合し、熔融混合し、出来上がった無機強化ポリアミド樹脂のメルトインデックス値をある一定以上にすることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は(A)ポリカブラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂20～60重量%、(B)半芳香族非晶性ポリアミド樹脂5～18重量%、(C)水酸基を4重量%以上を有する有機化合物1～15重量%、(D)無機強化剤40～70重量%を含有した組成物であり、かつ組成物の水分率が0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が2.0g/10分以上であることを特徴とする無機強化ポリアミド樹脂組成物である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。発明における(A)成分は、通常ナイロン6と呼ばれるε-カプロラクタムの重縮合によって得られるポリカブラミド樹脂であり、通常よく用いられている成形材料の96% H_2SO_4 測定による相対粘度は2.3以上であるが、本発明に使用する場合の相対粘度は1.7～2.2の範囲が好ましい。特に好ましいのは1.9～2.1の範囲である。なお1.7未満ではタフネス性が低下し、好ましくなく、2.2を超えると、流動性が低下し目的とする成形品外観が得られないので好ましくない。しかしナイロン6の相対粘度を規制するより無機強化ポリアミド樹脂のメルトフローインデックスを規制する方法が現実的である。ナイロン6にナイロン66、ナイロン6T等を共重合又はブレンドしても良いが主成分がナイロン6で結晶性であれば特に限定されるものでは

ない。

【0007】本発明における(B)成分の半芳香族非晶性ポリアミド樹脂とは、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、テレフタル酸・イソフタル酸・ ϵ -カプロラクタムより得られる重合体であり、(1)分子鎖中にアミド基($-\text{NHCO}-$)を有する、(2)ガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上、(3)樹脂を $160^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱後の示差走査熱量計(DSC)で $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温スピードで昇温し結晶融解量が 3 J/g 以下、でありこうした半芳香族非晶性ポリアミド樹脂の具体例として、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸と ϵ -カプロラクタム重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸の重合体、テレフタル酸及びイソフタル酸とヘキサメチレンジアミン及び ϵ -カプロラクタムの共重合体、メタキシリレンジアミンとテレフタル酸及びイソフタル酸と ϵ -カプロラクタムの重合体等が挙げられるが特に限定されるものではない。また、これらの半芳香族非晶性ポリアミド樹脂の相対粘度は特に限定されるものではないが好ましい範囲は $1.8 \sim 2.4$ である。

【0008】(B)成分の添加量は $5 \sim 18$ 重量%であり、好ましくは $7 \sim 16$ 重量%である。添加量が 5 重量%未満の場合、良好な成形品外観が得られず、一方 18 重量%を超えると成形品の結晶固化が悪くなり、成形時離型不良が発生したり、熱間剛性が低下する等の問題が生じるので好ましくない。

【0009】本発明における(C)成分は有機化合物中に水酸基($-\text{OH}$)を 4 重量%以上有する物質であり、具体的にはテルペンフェノール樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ペンタエリスリトール、トリメチロールアロバン、トリメチロールエタン等のポリオール類等が挙げられるが特に限定されるものではない。しかしそのなかでも分子量が 300 以上のテルペンフェノール樹脂が特に好ましい。なおテルペンとは松の油等を原料とする天然の炭化水素化合物の総称であり、精製後、原料として用いられる。その中でも本発明においてはジベンテンフェノール共重合体、 α -ピネンフェノール共重合体が特に好ましいが、限定されるものではない。

【0010】(C)成分の添加量としては 0.5 重量% ~ 15 重量%の範囲であり、好ましい範囲は $0.8 \sim 8$ 重量%、特に好ましい範囲は $1 \sim 3$ 重量%である。加量が 0.5 重量%未満の場合、塗装性の密着性向上の効果が少なく、反対に 15 重量%を超えると機械的、熱的特性が低下するので好ましくない。また、(C)成分がテルペンフェノール樹脂の場合、分子量が 300 以上、特に 500 以上が好ましく、分子量が 300 未満の場合、熱安定性が悪く、加工時に分解、飛散等があり、好まし

くない。なお(C)成分を添加することにより塗装密着性が向上する理由としては、塗装材料との反応性相溶性が良くなる為と思われる。

【0011】本発明における(D)成分である無機強化材とはガラス繊維、炭素繊維、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等のウィスカー類、平均粒径は $4 \sim 20\mu$ 程度、カット長は $35 \sim 80\mu$ 程度のガラス短繊維であるミルドファイバー、一般的に使用されているワラストナイト及び針状ワラストナイト、板状晶をしたタルク、マイカ、未焼成クレー類、不定形及び球状をした炭酸カルシウム、シリカ、ガラスビース等が挙げられ、特に限定されるものではないが強度、剛性向上の面よりガラス繊維が最も優れており、強度・剛性・成形品表面光沢の面よりガラス繊維と板状晶強化材であるタルク及び又はマイカが最も優れている。なおマイカとしては金雲母、絹雲母等があるが、樹脂の着色性の自由度の面(カラーリング性)より、本発明においては絹雲母が特に好ましい。

【0012】本発明(D)成分の強化材の配合量は $40 \sim 70$ 重量%であり、好ましくは $55 \sim 65$ 重量%である。 40 重量%未満の場合は強度、剛性が低くなり反対に 70 重量%を超えると良好な成形品外観は得られず、又強度に関しても低下するので好ましくない。

【0013】本発明の無機強化ポリアミド樹脂組成物の水分率 0.05% 以下でのメルトフローインデックス($275^\circ\text{C} \times 2160\text{ g荷重}$)が、 $2.0\text{ g}/10$ 分以上であることが好ましい。メルトインデックスが $2.0\text{ g}/10$ 分未満の場合、良好な成形品外観は得られない。なおメルトフローインデックスが $2.0\text{ g}/10$ 分以上の無機強化ポリアミド樹脂組成物を得るには、通常よく用いられている相対粘度 2.3 以上の結晶性ポリアミドを用いるだけでは、前記メルトフローインデックスの範囲に達せず($2.0\text{ g}/10$ 分未満)、超低粘度(相対粘度 $1.7 \sim 2.2$)の結晶性ポリアミド樹脂を使用するか又はコンパウンド加工時にポリアミドの分子鎖切断剤を添加する等の処方を採用する方法が挙げられる。

【0014】前記ポリアミドの減粘剤(分子鎖切断剤)としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が有効であり、具体的にはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、テレフタル酸等が挙げられるが特に限定されるものではない。又その添加量は本発明の(A)、(B)、(C)成分の合計 100 重量部に対し $0.1 \sim 3$ 重量部前後で、本発明メルトフローインデックス、($275^\circ\text{C} \times 2160\text{ g}$) $2.0\text{ g}/10$ 分以上になる。ただしコンパウンド加工条件により分子鎖切断剤の効果は変化し、当然のことながら加工温度が高いほど、又コンパウンド時のポリマー滞留時間が長いほど効果は優れ、通常コンパウンド加工温度は $240 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲及びコ

ンパウンド時のポリマー滞留時間は15～60秒以内が一般的である。

【0015】本発明の無機強化ポリアミド樹脂組成物には、更に添加剤、例えば酸化、熱あるいは紫外線等による劣化に対する安定剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、エラストマー等の衝撃改良剤等を添加してもよい。

【0016】本発明組成物を得る方法としては、上述した(A)～(D)成分その他は、上記配合率にて任意の配合順序で配合した後、熔融混合される。熔融混合方法は、当業者に周知のいずれの方法も可能であり、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、2軸ロールなどが使用できる。なかでも2軸押出機を使用することが好ましく、押出加工時破損し易い無機強化材であるガラス繊維、ミルドファイバー、針状ワラストナイトは2軸押出機のサイドロよりの投入が好ましいが、特に限定されるものではない。

【0017】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り、これら実施例により何ら限定されるものではない。なお得られた各組成物の評価は以下の方法によって測定したものである。

(1) 相対粘度(硫酸溶液法): JIS K-6810に準じるペレットを使用し、96% H_2SO_4 で測定した。

(2) 水分率(カールフィッシャー法): JIS K-6810に準じるペレットを使用して測定した。

(3) メルトフローインデックス: JIS K-7210に準じるペレットを使用し、275℃×2160g荷重

判定: ◎: 26Kg/cm²以上

△: 16～20Kg/cm²

××: 9Kg/cm²以下

【0018】実施例1～5、比較例1～5

表1に示す有機化合物、表2、3に示す結晶性ポリアミド樹脂、半芳香族非晶性ポリアミド樹脂、無機強化材および離型剤としてモンタン酸カルシウムを各0.4部、をそれぞれ表2および表3に示す組成比で混合後、35φ2軸押出機を用いてペレットを製造した。その時の樹

で測定した。

(4) 結晶融解熱量: ペレットを160℃×1時間加熱し、冷却後示差熱分析計を用い、窒素雰囲気下で20℃/分の昇温速度にて300℃まで昇温し、結晶融解熱量を求めた。

(5) 引張強度: ASTM D-638に準じて測定した。

(6) 引張弾性率: ASTM D-638に準じて測定した。

(7) 鏡面光沢度: 鏡面仕上げの100×100×3mmの金型を使用し樹脂温度=280℃、金型温度=80℃で成形品を作り、JIS Z-8714に基づき入射角60度の光沢度を測定し、下記の基準で判定した(数値が高いほど光沢度が良いことを示す)。

判定: ◎: >92 ○: 91～85 △: 84～60 ×: <60

(8) 塗装密着性評価

・使用塗料: 大日本塗料(株) アクリル系塗料 商品

銘: プラニットPA

塗料方法: スプレーガン使用 塗料膜厚=30μ前後

焼付温度: 80℃×40分

・評価方法: JISK5400-1990付着強さに準じる

初期塗膜密着性: 塗膜焼付後の成形品を1日放置した後の付着強さを測定し、下記の基準で判定した。

耐水塗膜密着性: 塗装焼付後の成形品を1日放置後40℃温水500hr浸漬処理した後の付着強さを測定し、下記の基準で判定した。

○: 21～25Kg/cm²

×: 15～10Kg/cm²

脂温度260～300℃、スクリー回転数は40～60rpmで実施した。押出機より押出されたペレット化された樹脂は水分率0.05%以下に乾燥後、種々特性を評価した。その結果を表2および表3に示す。

【0019】

【表1】

有機化合物	水酸基濃度(wt%)	ガラス転移(℃)	分子量	
ジベンゾフェノール樹脂	ジベンゾフェノール/フェノール共重合体*1)	7.1	65	480
"	αピネン/フェノール共重合体*2)	6.1	87	1050
"	ジベンゾフェノール/フェノール共重合体*3)	8.9	80	770
エチレンジアミン共重合体*4)		31	62	>2000

表1中*1) ヤスハラケミカル製 YP-902

*2) ヤスハラケミカル製 ポリスターS145

*3) ヤスハラケミカル製 マックエースG150

*4) 日本合成化学製 ソアライトM

【0020】

【表2】

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
樹脂組成 (重量%)	A	ナイロン6 (RV=2.0)	23	23		23	27
		ナイロン66 (RV=2.6)			23		
		ナイロン6T/6I	14	14		14	10
	B	TMD-T/6			14		
		YP-902	3				
		ポリスターS145		3			
		マックエースG150			3		3
	C	エポキシ樹脂共重合体				3	
		ガラス繊維	35	35	35	35	30
		針状ワラストナイト					15
		ワラストナイト					
		タルク					15
	D	マイカ	25	25	25	25	
		減粘剤 (セバチン酸)			0.6	0.6	
樹脂特性	メルトフローインデックス (g/10分)		8.5	9.0	7.6	4.5	7.5
	引張強度 (kg/cm ²)		1,900	1,850	1,920	1,840	1,910
	引張弾性率 (×10 ⁴ kg/cm ²)		18.8	18.5	19.0	18.4	18.0
	鏡面光沢度		◎(94)	◎(95)	◎(93)	◎(94)	◎(94)
	塗膜密着性 (初期)		◎	◎	◎	○	◎
	塗膜密着性 (耐水後)		◎	◎	◎	○	◎

【0021】

【表3】

			比 較 例				
			1	2	3	4	5
樹脂組成 (重量%)	A	ナイロン6 (RV=2.0)			30	26	
		ナイロン66 (RV=2.6)	40	37			26.4
		ナイロン6T/6I			10	14	10
	B	TMD-T/6					
		エポキシ樹脂共重合体		3			3
		テンベンフェノール樹脂					
	C	ガラス繊維	60	60	60	30	
		針状ワラストナイト				15	
		ワラストナイト					60
		タルク					
		マイカ				15	
	D	減粘剤 (セバチン酸)					0.6
		メルトフローインデックス (g/10分)	1.8	1.6	2.5	5.3	8.2
樹脂特性	引張強度 (kg/cm ²)		2,300	2,320	2,350	1,750	800
	引張弾性率 (×10 ⁴ kg/cm ²)		18.5	18.7	19.0	18.1	7.0
	鏡面光沢度		×(30)	×(25)	△(63)	◎(95)	◎(96)
	塗膜密着性 (初期)		△	○	△	△	○
	塗膜密着性 (耐水後)		×	○	×	×	○

【0022】表2, 3において、
 ナイロン6T/6I：ヘキサメチレンテレフタレート／ヘキサメチレンイソフタレート（エムジャパン（株）製 グリポリーG21） TMD-T/6：トリメチルヘキサメチレンジアミン（TMD）とテレフタル酸（T）とε-カプロラクタム（6）の共重合体であり、TMD-T/6の比が85/15（重量比）で、その相対粘度は2.3である。
 ガラス繊維：日本硝子繊維（株）製 RES03-TP64）
 針状ワラストナイト：NYCO社（株）製 NYGLOS8（平均繊維径89μ平均繊維長130μ）
 タルク：林化成（株）製 MICRON#406（平均

粒子径4.5～6.0μ）

マイカ：絹雲母 白石カルシウム（株）製 タカラマイカM-1

【0023】

【発明の効果】表2および表3からも明らかなように、実施例1～5で示されるポリカブラミド樹脂に半芳香族非晶性ポリアミド樹脂、および特定の有機化合物を配合した本発明ポリアミド樹脂組成物は、引張強度、引張弾性率、鏡面光沢度、塗膜密着性ともに優れていることが判る。つまり、本発明ポリアミド樹脂組成物は、剛性、強度、成形品表面外観及び塗装密着性の優れた樹脂組成物であり、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

C 0 8 K 7/14

C 0 8 K 7/14

C 0 8 L 61/34

C 0 8 L 61/34

77/06

77/06

Fターム(参考) 4J002 BB22Y BE03Y CC29Y CL011

CL03X DJ048 DJ058 DL007

EC056 FA047 GC00 GN00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.